热统第二次作业　　经典统计的系综理论

1. 在许多自然和社会数据集 (一般情况下要求数据能跨越几个数量级) 中，数值的首位数字更容易出现 1 而不是 9。1938 年，物理学家 Benford's law 提出了经验公式：数据首位数字 $d(d=1,2,...,9)$ 的出现概率遵循如下公式：

$$P(d) = \log_{10}(1+\frac{1}{d}) \tag{1}$$

下面提供一种实际场景，试证明 Benford's law:

股价从 100 元开始，然后每天乘以 0.9 到 1.1 之间的随机选择因子，那么在很长一段时间内，其价格的概率分布以越来越高的准确性满足 Benford's law。

提示：

(a) 考虑价格的对数，并利用中心极限定理。

(b) 可以利用以下积分的性质：

$$\int_a^{a+\delta} \exp(-(x-a)^2) \propto \delta \qquad \delta \to 0 \tag{2}$$

2. 讲义中用配分函数推导热力学量时用的是热力学基本方程，但我们也可以用熵的微观解释得到同样的结论。

(a) 证明在正则系综中，熵可以表达为

$$S = -k_B \sum_s P_s \ln P_s \tag{3}$$

其中 $P_s = \frac{1}{Z}e^{-\beta E_s}$

(b) 利用第一题的结论，证明

$$F = -k_B T \ln Z \tag{4}$$

3. 课程讲义推导微正则系综下理想气体熵时，我们直接添加了 $\frac{1}{N!h^{3N}}$ 这一因子，其中普朗克常数来源于玻尔-索末非量子化条件，用于表示相空间中一个经典态对应的相格子体积，而 $N!$ 为吉布斯校正因子。

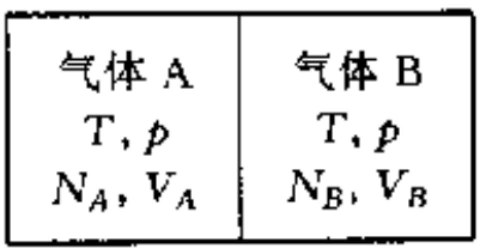
这里首先不加证明地指出，如果不考虑吉布斯校正因子，那么熵将会写为:

$$S(T,V,N) = Nk\left[\frac{3}{2} + \ln\left(\frac{V}{\sigma}(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}\right)\right] \tag{5}$$

(a) 从上式得出 $E = \frac{3}{2}NkT$ 与 $pV = NkT$，从而证明修正与否对这两个公式没有影响。

(b) 论证上式一定有错误，提示：熵是广延量。

(c) 考虑隔板隔开的闭合系统



两侧分别装有两种不同的理想气体 A 与 B，两气体具有相同的压强与温度，取走隔板，计算隔板撤走前后整个系统的熵差值 ΔS。

(d) 倘若两侧是同一种气体，指出 ΔS 的不合理之处，而吉布斯校正因子 $N!$ 能够解决这个佯谬，简单猜测 $N!$ 的来源。

$$\Omega_{Gibbs} = \frac{1}{N!}\Omega \tag{6}$$

4. 仿照讲义中计算微正则系综下经典理想气体熵的方法，计算 N 个经典的、可分辨的具有频率 ω 的谐振子组成的系统的熵。并验证

$$\begin{aligned} E &= NkT \\ p &= 0 \end{aligned} \tag{7}$$

5. 试证明，由能量与动量关系为 $\epsilon = pc$ 的 N 个单原子分子所组成的极端相对论性气体的配分函数为:

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{N!}\{8\pi V(\frac{kT}{hc})^3\}^N \tag{8}$$

研究这个系统的热力学特性，验证:

$$PV = \frac{1}{3}U \tag{9}$$

$$\frac{U}{N} = 3kT \tag{10}$$

6. Curie susceptibility: 考虑 N 个非相互作用的量子化自旋在磁场 $\mathbf{B} = B\hat{z}$ 中，温度为 T。磁场所做的功由 $W = BM_z$ 给出，其中，磁化强度:

$$M_z = \mu\sum_{i=1}^{N} m_i \tag{11}$$

对于每个自旋 m_i 只能取 $2s+1$ 个值: $-s, -s+1, \ldots, s-1, s$.

(a) 计算配分函数 Z(T,B)。(注意与宏观态 (T,B) 对应的系综包含磁功)

(b) 证明对于亥姆霍兹自由能 F，有:

$$F = F_0 - \frac{N\mu^2B^2s(s+1)}{6k_BT} \tag{12}$$

提示:

$$\sinh\theta = \frac{1}{2}(e^\theta - e^{-\theta}) \approx \theta + \frac{1}{6}\theta^3 \qquad \theta \ll 1 \tag{13}$$

(c) 计算零场磁化率 $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_{B=0}$，并证明居里定律:

$$\chi = \frac{c}{T} \tag{14}$$

(d) 证明 $C_B - C_M = \frac{cB^2}{T^2}$, 其中 C_B 和 C_M 分别为 B 和 M 不变时的热容。

7. 设单原子分子理想气体与固体吸附接触达到平衡，被吸附的分子可以在吸附面上作二维运动，其能量为 $\frac{p^2}{2m} - \epsilon_0$，束缚能 ϵ_0 是大于 0 的常量。试根据巨正则分布求吸附面上被吸附分子的面密度与气体温度和压强的关系。